

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128696

(P2000-128696A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 3 0 B 29/12

C 3 0 B 29/12

4 G 0 7 7

33/02

33/02

G 0 2 B 1/02

G 0 2 B 1/02

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-295554

(22) 出願日 平成10年10月16日(1998.10.16)

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(71) 出願人 593217890

応用光研工業株式会社

東京都福生市大字熊川1642番地26

(72) 発明者 佐久間 繁

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株

式会社ニコン内

(72) 発明者 高野 修一

東京都福生市大字熊川1642番地26 応用光

研工業株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE02 FE11 FG14 HA01

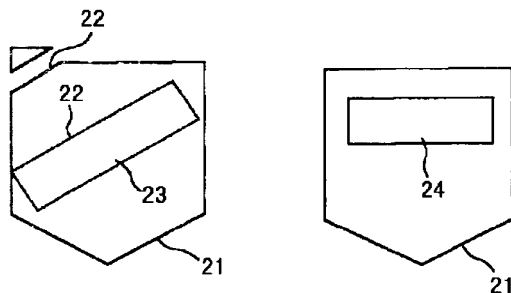
(54) 【発明の名称】 フッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも複屈折の値を低減したフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材とその製造方法を提供すること。

【解決手段】 結晶育成により得られたフッ化物単結晶のインゴット21から{111}結晶面22が平行2平面となるように光学素子作製用素材23を切り出した後、該素材を熱処理することによりその光学性能を向上させることを特徴とするフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材の製造方法。

実施例1および2に記載の素材の採取方法



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶育成により得られたフッ化物単結晶のインゴットから{111}結晶面が平行2平面となるように光学素子作製用素材を切り出した後、該素材を熱処理することによりその光学性能を向上させることを特徴とするフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材の製造方法。

【請求項2】 結晶育成により得られ、さらに熱処理が施されたフッ化物単結晶のインゴットから{111}結晶面が平行2平面となるように光学素子作製用素材を切り出した後、該素材を熱処理することによりその光学性能を向上させることを特徴とするフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材の製造方法。

【請求項3】 前記熱処理により前記光学素子作製用素材の複屈折が5 nm/cm以上の値から3 nm/cm以下の値に低減されることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 前記インゴットから切り出した光学素子作製用素材の形状がφ120mm以上の円柱状であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 前記フッ化物単結晶がフッ化カルシウムまたはフッ化バリウム単結晶であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 {111}結晶面を平行2平面として有し、複屈折が3 nm/cm以下であるフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材。

【請求項7】 形状がφ120mm以上の円柱状であることを特徴とする請求項6記載の光学素子作製用素材。

【請求項8】 前記フッ化物単結晶がフッ化カルシウムまたはフッ化バリウムの単結晶であることを特徴とする請求項6または7記載の光学素子作製用素材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カメラ、顕微鏡、望遠鏡などの光学機器やステッパーなどの光リソグラフィ装置における光学系を構成する光学素子を作製するための素材であり、フッ化物結晶からなる光学素子作製用素材とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ウエハ上に集積回路パターンを描画するリソグラフィ技術が急速に発展している。集積回路の高集積化の要求は高まるばかりであり、その実現のためには、ステッパー投影レンズの解像力を上げてやる必要がある。投影レンズの解像力は、使用する光の波長と投影レンズのNA（開口数）により支配され、解像力を上げるためには使用する光の波長をより短くし、投影レンズのNAをより大きく（大口径化）してやれば良い。

【0003】まず、光の短波長化について述べる。ステッパーに使用する波長は、すでにg線（波長436nm）

m）、i線（波長365nm）と進んできているが、今後さらに波長の短いKrFエキシマレーザー光（波長248nm）、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）等になると、光学系に光学ガラスを使用することは、透過率から考慮すると、もはや不可能である。

【0004】このため、エキシマレーザーステップの光学系には、石英ガラスまたは蛍石を光学素子の材料として使用するのが一般的となっている。次に大口径化について述べる。これは単に大口径であれば良いというだけでなく、エキシマレーザーステップの光学系に用いる光学素子の材料としては、蛍石においては単結晶であることが要求される。

【0005】また、ステッパーの高性能化にともない最近になって口径φ120mm～φ250mm程度の大型径の蛍石単結晶が要求されるようになってきた。かかる蛍石（フッ化カルシウム）単結晶は、通常の光学ガラスに比べて屈折率が低く、かつ分散（屈折率の波長依存性）が小さいため、色収差補正に大変有効である。また、市場での入手が容易であり、直径φ120mm以上の大口径単結晶も入手可能である。

【0006】これらの利点を有する蛍石（フッ化カルシウム）単結晶は、ステッパー用光学材料の他に、カメラ、顕微鏡及び望遠鏡のレンズ材料としても従来から用いられている。なお、蛍石（フッ化カルシウム）単結晶以外のフッ化物単結晶であるフッ化バリウム、フッ化ストロンチウムの単結晶も同じ等軸晶系に属し、性質が似ているので、これらの用途も蛍石単結晶に類似している。

【0007】かかるフッ化物単結晶は、ブリッジマン法（ストックハーガー法または引き下げ法）と呼ばれる方法により製造される。ここで、以下にブリッジマン法による蛍石単結晶の製造方法（一例）を示す。紫外ないし真空紫外域で使用される蛍石単結晶の場合、原料に天然の蛍石を使用することはなく、化学合成で作られた高純度原料を使用することが一般的である。

【0008】原料は粉末のまま使用することが可能であるが、この場合、熔融したときの体積減少が激しいため、半熔融品やその粉砕品を用いるのが普通である。まず、育成装置の中に前記原料を充填したルツボを置き、育成装置内を $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Paの真空雰囲気保つ。次に育成装置内の温度を蛍石の融点以上（1370℃～1450℃）まで上げて原料を熔融する。この際、育成装置内温度の時間的変動を抑えるために、一定電力出力による制御または高精度なPID制御を行う。

【0009】結晶育成（結晶成長）段階では、0.1～5mm/h程度の速度でルツボを引き下げることにより、ルツボの下部から徐々に結晶化させる。融液最上部まで結晶化したところで結晶育成は終了し、育成した結晶（インゴット）が割れないように、急冷を避けて簡単な徐冷を行う。育成装置内温度が室温程度まで下がったところ

で、装置を大気開放してインゴットを取り出す。

【0010】この結晶育成では、通常は黒鉛製の坩堝を用いて、先端部が円錐形状のペンシル型のインゴットが製造される。この際に、坩堝の下端に位置する円錐部の先端部分から結晶を成長させることにより単結晶化が可能となる。また、必要に応じて前記先端部分に種結晶を入れて結晶成長の方位を制御する技術もあるが、インゴットの直径が $\phi 120\text{mm}$ を越えるようになると、方位制御は極めて難しくなる。

【0011】一般に、フッ化物単結晶をブリッジマン法により製造する場合には、成長方位に優位性はないと考えられ、結晶成長毎にインゴットの水平面はランダムな面となる。取り出したインゴットは、残留応力と歪が非常に大きいため、インゴットのままで簡単な熱処理を行う。

【0012】このようにして得られた蛍石単結晶のインゴットは、目的の製品別に適当な大きさに切断加工される。ここで、インゴットから目的の製品別に より大きな光学素子（レンズ等）作製用素材を切り出すためには、インゴットを当然水平に切断（輪切り）することになる。そして、切り出した素材は、品質向上のために熱処理が施される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところで、複屈折とは、光（電磁波）の偏光方向によって屈折率が異なる現象であり、通常は物質の単位長さを通過するときの光路差（レターデーションと呼ばれる）で表され、単位は nm/cm が用いられる。また、複屈折が歪（ひずみ）に起因している場合には、この複屈折のことを歪と呼ぶことも多い。

【0014】等軸晶系の単結晶は、物質固有の複屈折を持たないが、電磁場や応力の影響で複屈折を持つことがあり、フッ化物（フッ化カルシウム、フッ化バリウムなど）の単結晶には、その製造（例えば、前記ブリッジマン法による製造）において発生する熱応力のために、少なからぬ複屈折が存在している。そこで、前記インゴットから切り出した光学素子作製用素材は、品質向上（複屈折低減）のために熱処理が施されるが、熱処理後も複屈折の値は 5nm/cm 以上もあり、そのため自由な光学設計の妨げとなっていた。

【0015】例えば、フッ化カルシウムの単結晶からなる光学素子作製用素材（熱処理後）の場合には、複屈折の値は素材の口径が小さいときでも 5nm/cm 程度あり、素材の口径が $\phi 120\text{mm}$ 以上になると 10nm/cm 以上になることも珍しくなかった。即ち、従来の製法により得られたフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材より光学素子（例えば、ステッパの投影レンズ）を作製し、この光学素子を用いて光学系の収差を極力低減しようとしても、素材の複屈折が問題となり、前記光学系に使用できる光学素子の枚数（素材から作製できる光学素子の枚

数）が著しく制限されるという問題点があった。本発明は、かかる問題点を鑑みてなされたものであり、従来よりも複屈折の値を低減したフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材とその製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は第一に「結晶育成により得られたフッ化物単結晶のインゴットから（111）結晶面が平行2平面となるように光学素子作製用素材を切り出した後、該素材を熱処理することによりその光学性能を向上させることを特徴とするフッ化物単結晶からなる光学素子用素材の製造方法（請求項1）」を提供する。

【0017】また、本発明は第二に「結晶育成により得られ、さらに熱処理が施されたフッ化物単結晶のインゴットから（111）結晶面が平行2平面となるように光学素子作製用素材を切り出した後、該素材を熱処理することによりその光学性能を向上させることを特徴とするフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材の製造方法（請求項2）」を提供する。

【0018】また、本発明は第三に「前記熱処理により前記光学素子作製用素材の複屈折が 5nm/cm 以上の値から 3nm/cm 以下の値に低減されることを特徴とする請求項1または2記載の製造方法（請求項3）」を提供する。また、本発明は第四に「前記インゴットから切り出した光学素子作製用素材の形状が $\phi 120\text{mm}$ 以上の円柱状であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法（請求項4）」を提供する。

【0019】また、本発明は第五に「前記フッ化物単結晶がフッ化カルシウムまたはフッ化バリウムの単結晶であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法（請求項5）」を提供する。また、本発明は第六に「（111）結晶面を平行2平面として有し、複屈折が 3nm/cm 以下であるフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材（請求項6）」を提供する。

【0020】また、本発明は第七に「形状が $\phi 120\text{mm}$ 以上の円柱状であることを特徴とする請求項6記載の光学素子作製用素材（請求項7）」を提供する。また、本発明は第八に「前記フッ化物単結晶がフッ化カルシウムまたはフッ化バリウムの単結晶であることを特徴とする請求項6または7記載の光学素子作製用素材（請求項8）」を提供する。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明（請求項1～5）にかかる光学素子作製用素材の製造方法においては、結晶育成により得られたフッ化物単結晶のインゴットから、或いは結晶育成により得られ、さらに熱処理が施されたフッ化物単結晶のインゴットから、（111）結晶面が平行2平面となるように光学素子作製用素材を切り出した後、該素材を熱処理することによりその光学性能を向上させ

ている。

【0022】即ち、本発明（請求項1～5）にかかる光学素子作製用素材の製造方法によれば従来よりも複屈折の値を低減したフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材を得ることが可能であり、例えば、複屈折を3nm/cm以下にまで低減した光学素子作製用素材を得ることができ（請求項3）。従って、本発明（請求項1～5）にかかる製造方法により得られたフッ化物単結晶からなる素材より光学素子（例えば、ステッパーの投影レンズ）を作製し、この光学素子を用いて光学系の収差を極力低減しようとする場合には、素材の複屈折が従来のように問題となることなく、前記光学系に使用できる光学素子の枚数（素材から作製できる光学素子の枚数）を増大させることができる。

【0023】前述したように、従来の製法により得られたフッ化カルシウムの単結晶からなる光学素子作製用素材（熱処理後）の場合には、複屈折の値は素材の口径が小さいときでも5nm/cm程度あり、素材の口径がφ120mm以上になると10nm/cm以上になることも珍しくなく、素材が大口径になる程、複屈折による問題が増大していた。

【0024】しかし、本発明にかかる製造方法によれば、口径がφ120mm未満の場合のみならず、φ120mm以上の大口径の場合でも、複屈折の値を従来よりも大きく低減した光学素子作製用素材が得られる（請求項4）。本発明は例えば、フッ化カルシウムまたはフッ化バリウムの単結晶からなる光学素子作製用素材の製造に適用することかできる（請求項5）。

【0025】なお、フッ化カルシウムとフッ化バリウムの単結晶はともに{111}結晶面でへき開性を有するので、インゴットが熱歪などにより割れたりすると、{111}結晶面で割れる（へき開する）。また、へき開していないインゴットの場合でも、端部をたかねのようなもので軽くたたくと、へき開する。

【0026】このへき開した面（へき開面）を基準にして、その面と平行になるようにインゴットを切断することにより、光学素子作製用の素材を採取することかできる。得られた素材は、{111}結晶面が平行2平面となっている。{111}結晶面を平行2平面として有し、複屈折が3nm/cm以下である本発明（請求項6～8）のフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材より*

* 光学素子（例えば、ステッパーの投影レンズ）を作製

し、この光学素子を用いて光学系の収差を極力低減しようとする場合には、素材の複屈折が従来のように問題となることなく、前記光学系に使用できる光学素子の枚数（素材から作製できる光学素子の枚数）を増大させることができる。

【0027】以下、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0028】

10 【実施例1】本実施例にかかる光学素子作製用素材（φ180×t500の円柱形状）は、フッ化カルシウム単結晶からなり、{111}結晶面を平行2平面として有し、複屈折が1nm/cm以下である。また、本実施例にかかる光学素子作製用素材は、結晶育成により得られたフッ化カルシウム単結晶のインゴットから、或いは結晶育成により得られ、さらに熱処理が施されたフッ化カルシウム単結晶のインゴットから、{111}結晶面が平行2平面となるように光学素子作製用素材を切り出した後、該素材を熱処理すること（本実施例の製造方法）により得られ

20 る。【0029】なお、インゴット21から{111}結晶面22が平行2平面となるように本実施例にかかる光学素子作製用素材23を1個切り出す他に、比較のために切断面を{111}結晶面としないランダム面の素材24を2個切り出した（図2）。ここで、切り出した各素材23、24の複屈折の値について、オーーク製作所製自動複屈折測定装置を用いて約200点の自動測定をそれぞれ行った。

【0030】次に、図1に示すように各素材23、24（13）を熱処理装置の容器12内に平面が上下となるように設置して、ヒーター11による加熱により熱処理（アニール、熱処理温度1050℃）を施した後に、再び複屈折の値を同様に自動測定した。その結果、複屈折の最大値が熱処理の前後で表1に示すように得られた。表1の測定結果より、{111}面を切断面とした本実施例にかかる素材23の複屈折は、{111}面を切断面としなかったランダム面の素材24のそれらと比較して、非常に小さい値であることが判る。

【0031】

40 【表1】

表1 実施例1に記載のフッ化カルシウム結晶の複屈折変化 単位[nm/cm]

面方位	{111}	ランダム(1)	ランダム(2)
複屈折 熱処理前	12.4	11.8	9.2
複屈折 熱処理後	0.6	3.2	4.9

【0032】このように、本実施例の製造方法によれば従来よりも複屈折の値を低減したフッ化カルシウム単結晶からなる光学素子作製用素材を得ることが可能であ

50 り、具体的には複屈折を1nm/cm以下の値にまで低減した光学素子作製用素材を得ることができた。また、本実施例の製造方法により得られたフッ化カルシウム単結晶

からなる素材よりステッパーの投影レンズを作製し、この投影レンズを用いて光学系の収差を極力低減しようとする場合に、素材の複屈折が従来のように問題となることがなく、前記光学系に使用できる投影レンズの枚数（素材から作製できる投影レンズの枚数）を増大させることができた。また、光学性能の優れた投影レンズが実現可能となった。

【0033】

【実施例2】本実施例にかかる光学素子作製用素材（φ180・t500の円柱形状）は、フッ化バリウム単結晶からなり、{111}結晶面を平行2平面として有し、複屈折が2 nm/cm以下である。また、本実施例にかかる光学素子作製用素材は、結晶育成により得られたフッ化バリウム単結晶のインゴットから、或いは結晶育成により得られ、さらに熱処理が施されたフッ化バリウム単結晶のインゴットから、{111}結晶面が平行2平面となるように光学素子作製用素材を切り出した後、該素材を熱処理すること（本実施例の製造方法）により得られる。

【0034】なお、インゴット21から{111}結晶*

*面22が平行2平面となるように本実施例にかかる光学素子作製用素材23を1個切り出す他に、比較のために切断面を{111}結晶面としないランダム面の素材24を2個切り出した（図2）。ここで、切り出した各素材23・24の複屈折の値について、オーク製作所製自動複屈折測定装置を用いて約200点の自動測定をそれぞれ行った。

【0035】次に、図1に示すように各素材23、24（13）を熱処理装置の容器12内に平面が上下となるように設置して、ヒーター11による加熱により熱処理（アニーリング、熱処理温度900℃）を施した後に、再び複屈折の値を同様に自動測定した。その結果、複屈折の最大値が熱処理の前後で表2に示すように得られた。表2の測定結果より、{111}面を切断面とした本実施例にかかる素材23の複屈折は、{111}面を切断面としなかったランダム面の素材24のそれらと比較して、非常に小さい値であることが判る。

【0036】

【表2】

表2 実施例2に記載のフッ化バリウム結晶の複屈折変化 単位[nm/cm]

面方位	{111}	ランダム(1)	ランダム(2)
複屈折 熱処理前	14.4	10.9	11.6
複屈折 熱処理後	1.9	6.4	7.1

【0037】このように、本実施例の製造方法によれば従来よりも複屈折の値を低減したフッ化バリウム単結晶からなる光学素子作製用素材を得ることが可能であり、具体的には複屈折を2 nm/cm以下の値にまで低減した光学素子作製用素材を得ることができた。また、本実施例の製造方法により得られたフッ化バリウム単結晶からなる素材よりステッパーの投影レンズを作製し、この投影レンズを用いて光学系の収差を極力低減しようとする場合に、素材の複屈折が従来のように問題となることがなく、前記光学系に使用できる投影レンズの枚数（素材から作製できる投影レンズの枚数）を増大させることができた。また、光学性能の優れた投影レンズが実現可能となった。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明（請求項1～5）にかかる光学素子作製用素材の製造方法によれば従来よりも複屈折の値を低減したフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材を得ることが可能であり、例えば、複屈折を3 nm/cm以下の値にまで低減した光学素子作製用素材を得ることができた。

【0039】従って、本発明（請求項1～5）にかかる製造方法により得られたフッ化物単結晶からなる素材より光学素子（例えば、ステッパーの投影レンズ）を作製し、この光学素子を用いて光学系の収差を極力低減しようとする場合には、素材の複屈折が従来のように問題と

なることがなく、前記光学系に使用できる光学素子の枚数（素材から作製できる光学素子の枚数）を増大させることができる。

【0040】また、{111}結晶面を平行2平面として有し、複屈折が3 nm/cm以下である本発明（請求項6～8）のフッ化物単結晶からなる光学素子作製用素材より光学素子（例えば、ステッパーの投影レンズ）を作製し、この光学素子を用いて光学系の収差を極力低減しようとする場合には、素材の複屈折が従来のように問題となることがなく、前記光学系に使用できる光学素子の枚数（素材から作製できる光学素子の枚数）を増大させることができる。

【0041】このように、本発明によれば、複屈折の値が非常に小さいフッ化カルシウム単結晶、フッ化バリウム単結晶からなる光学素子作製用素材が得られるようになったことで、素材から作製できるステッパー用投影レンズの枚数を大幅に増やすことが可能となり、また光学性能の優れた投影レンズが実現可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、インゴットから採取した光学素子作製用素材を熱処理する様子を示す模式図である。

【図2】は、実施例1、2に記載された、インゴットからの光学素子作製用素材の採取を示す模式図である。

【符号の説明】

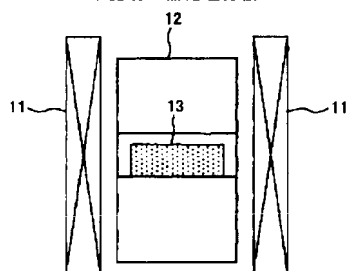
11・・・ヒーター

- 12・・・熱処理容器
 13・・・熱処理対象のフッ化物単結晶
 21・・・フッ化物単結晶のインゴット
 22・・・へき開面または{111}結晶面
 23・・・フッ化物単結晶からなる{111}結晶面が*

- * 平行2平面の光学素子作製用素材
 24・・・フッ化物単結晶からなる平行2平面がランダム面の光学素子作製用素材
 以上

【図1】

本発明の熱処理方法



【図2】

実施例1および2に記載の素材の採取方法

